

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4758588号
(P4758588)

(45) 発行日 平成23年8月31日(2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月10日(2011.6.10)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 23/08	(2006.01)	CO8L 23/08
CO8L 23/10	(2006.01)	CO8L 23/10
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 5/00
CO8F 4/6592	(2006.01)	CO8F 4/6592

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-564274 (P2001-564274)	(73) 特許権者	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(86) (22) 出願日	平成12年2月28日(2000.2.28)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介
(86) 国際出願番号	PCT/JP2000/001140	(74) 代理人	100110870 弁理士 山口 芳広
(87) 国際公開番号	W02001/064783	(72) 発明者	西原 一 神奈川県横浜市磯子区森が丘1-25-8
(87) 国際公開日	平成13年9月7日(2001.9.7)		
審査請求日	平成18年4月10日(2006.4.10)	審査官	鈴木 亨

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋オレフィン系ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) エチレン単位と炭素数3~20の -オレフィン単位を含むエチレン・ -オレフィン共重合体20~80重量部と(B) ホモのアイソタクチックポリプロピレンあるいはプロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1から選ばれる -オレフィンとのアイソタクチック共重合樹脂(ブロック、ランダムを含む)20~80重量部((A)と(B)の合計量が100重量部)とを含む架橋された組成物であって、(D) 架橋開始剤及び(E) 架橋助剤により架橋されたものであって、該(E)が多官能単量体と単官能単量体からなり、該(A)の架橋度が50%以上であり、かつ該(A)の膨潤度が5~40である架橋オレフィン系ゴム組成物(但し、前記(A)は、 -オレフィンの共重合比率が20~45重量%または密度が0.8~0.9g/cm³であって、かつ、架橋オレフィン系ゴム組成物に後から熱可塑性エラストマー1~500重量部を添加した場合を除く)。

【請求項2】

前記(A)がメタロセン触媒を用いて製造された、エチレン単位と炭素数3~20の -オレフィン単位を含むエチレン・ -オレフィン共重合体である請求項1記載の架橋オレフィン系ゴム組成物。

【請求項3】

膨潤度が10~40である請求項1又は2記載の架橋オレフィン系ゴム組成物。

【請求項4】

10

20

更に軟化剤（C）5～500重量部を含む請求項1～3のいずれか一項記載の架橋オレフィン系ゴム組成物。

【請求項5】

前記（D）を、前記（A）と（B）からなる組成物100重量部に対し0.5～3重量部用いる、請求項1～4のいずれか一項記載の架橋オレフィン系ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、オレフィン系ゴム組成物に関する。更に詳しくは、機械的強度、耐熱性、耐油性に優れたオレフィン系ゴム組成物に関する。

10

【0002】

背景技術

ラジカル架橋性オレフィン系ゴムとポリプロピレン（PP）等のラジカル架橋性のないオレフィン系樹脂とをラジカル開始剤の存在下、押出機中で熔融混練させながら架橋する、いわゆる動的架橋による熱可塑性ゴム組成物は、既に公知の技術であり、自動車部品等の用途に広く使用されている。

【0003】

このようなオレフィン系ゴムとして、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）組成物又はメタロセン触媒により製造されたオレフィン系エラストマー組成物（特開平8-120127号公報、特開平9-137001号公報、特開平9-104787号公報、特開平10-87912号公報）が知られている。しかしながら、上記組成物は機械的強度が必ずしも充分でなく、実用的使用に耐えるオレフィン系ゴム組成物が求められている。

20

【0004】

発明の開示

本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち機械的特性に優れたオレフィン系ゴム組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

本発明者らは機械的強度に優れたオレフィン系ゴム組成物を得るべく鋭意検討した結果、エチレンと - オレフィンとを含み、ある特定の架橋構造を有するオレフィン系ゴム組成物が、驚くべきことに機械的強度が飛躍的に向上することを見出し、本発明を完成した。

30

【0006】

即ち本発明は、（A）エチレン単位と炭素数3～20の - オレフィン単位を含むエチレン・ - オレフィン共重合体20～80重量部と（B）ホモのアイソタクチックポリプロピレンあるいはプロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1から選ばれる - オレフィンとのアイソタクチック共重合樹脂（ブロック、ランダムを含む）20～80重量部（（A）と（B）の合計量が100重量部）とを含む架橋された組成物であって、（D）架橋開始剤及び（E）架橋助剤により架橋されたものであって、該（E）が多官能単量体と単官能単量体からなり、該（A）の架橋度が50%以上であり、かつ該（A）の膨潤度が5～40である架橋オレフィン系ゴム組成物（但し、前記（A）は、 - オレフィンの共重合比率が20～45重量%または密度が0.8～0.9g/cm³であって、かつ、架橋オレフィン系ゴム組成物に後から熱可塑性エラストマー1～500重量部を添加した場合を除く）を提供するものである。

40

【0007】

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に関して詳しく述べる。

【0008】

本発明の組成物は、（A）特定の架橋構造を有するエチレン・ - オレフィン共重合体と（B）オレフィン系樹脂とを含む。

50

【0009】

ここで、(A)は架橋度が50%以上であることが重要であり、好ましくは60%以上であり、より好ましくは70%以上、最も好ましくは80%以上、極めて好ましくは90%以上である。架橋度が50%未満の場合、引張強度、圧縮永久歪み(C - s e t)等の機械的強度及び耐油性、耐熱性が低下する。

【0010】

また、(A)は膨潤度が5~40であることが必須であり、好ましくは10~35であり、より好ましくは10~30、最も好ましくは10~25、極めて好ましくは10~20である。膨潤度は架橋密度の尺度であり、従来のオレフィン系ゴムは、膨潤度は5未満であったが、本発明者は膨潤度が5~40の間にある場合のみ、卓越した機械特性、耐熱性及び耐油性が発現することを見出し、本発明を完成した。

10

【0011】

以下に本発明の各成分について詳細に説明する。

【0012】

本発明において、(A)エチレン・ - オレフィン共重合体は、例えばエチレン単位及び炭素数が3~20の - オレフィン単位を含むエチレン・ - オレフィン共重合体である。

【0013】

上記炭素数3~20の - オレフィンとしては、例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1等が挙げられる。中でもヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、及びオクテン-1が好ましく、特に好ましくはオクテン-1である。オクテン-1は少量でも共重合体を柔軟化する効果に優れ、得られた共重合体は機械的強度に優れている。

20

【0014】

本発明において用いられるエチレン・ - オレフィン共重合体は、公知のメタロセン系触媒又はチーグラ-系触媒により製造することが好ましい。

【0015】

一般にはメタロセン系触媒は、チタン、ジルコニウム等のIV族金属のシクロペンタジエニル誘導体と助触媒からなり、重合触媒として高活性であるだけでなく、チーグラ-系触媒と比較して、得られる重合体の分子量分布が狭く、共重合体中のモノマーである炭素数3~20の - オレフィンの分布が均一である。

30

【0016】

本発明において用いられるエチレン・ - オレフィン共重合体は、 - オレフィンの共重合比率が1~50重量%であることが好ましく、更に好ましくは10~40重量%、最も好ましくは20~30重量%である。 - オレフィンの共重合比率が50重量%を超えると、組成物の硬度、引張強度等の低下が大きく、一方、1重量%未満では組成物の硬度が高く、機械的強度が低下する傾向にある。

【0017】

(A)の密度は、0.8~0.9 g / c m³の範囲にあることが好ましい。この範囲の密度を有するエチレン・ - オレフィン共重合体を用いることにより、柔軟性に優れ、硬度の低い熱可塑性ゴム組成物を得ることができる。

40

【0018】

本発明において用いられる(A)エチレン・ - オレフィン共重合体は、長鎖分岐を有していることが好ましい。長鎖分岐が存在することで、機械的強度を落とさずに、共重合されている - オレフィンの比率(重量%)に比して、密度をより小さくすることが可能となり、低密度、低硬度及び高強度のゴムを得ることができる。長鎖分岐を有するオレフィン系ゴムは、USP5, 278, 272等に記載されている。

【0019】

また、(A)エチレン・ - オレフィン共重合体は、室温以上の温度にDSCの融点ピ

50

ークを有することが好ましい。融点ピークを有するとき、融点以下の温度範囲では、共重合体は形態が安定しており、取扱い性に優れ、ベタツキも少ない。

【0020】

また、本発明において用いられる(A)のメルトインデックスは、0.01~100g/10分(190、2.16kg荷重)の範囲のものが好ましく、更に好ましくは0.2~10g/10分である。

【0021】

本発明において、(A)はエチレン単位と α -オレフィン単位を必須成分とし、必要に応じてその他のビニル単量体単位を含有してもよい。また(A)中にエチレン単位と α -オレフィン単位を有していさえすればよく、例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、1,2-ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマーを水素添加して、最終的に構造中にエチレン単位と α -オレフィン単位を含有する共重合体も(A)に包含される。

10

【0022】

本発明において用いられる(A)としては、複数の種類のを混合して用いてもよい。そのような場合には、加工性の更なる向上を図ることが可能となる。

【0023】

本発明において(B)オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ホモのアイソタクチックポリプロピレン、プロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等の他の α -オレフィンとのアイソタクチック共重合樹脂(ブロック、ランダム共重合体を含む)等が挙げられる。

20

【0024】

これらの樹脂から選ばれる少なくとも1種以上の樹脂が、(A)と(B)の合計量100重量部に対して1~99重量部の組成比で用いられる。好ましくは5~90重量部、更に好ましくは20~80重量部である。1重量部未満では組成物の流動性、加工性が低下し、99重量部を超えると組成物の柔軟性が不十分であり、望ましくない。

【0025】

また、本発明において用いられるオレフィン系樹脂のメルトインデックスは、0.1~100g/10分(230、2.16kg荷重)の範囲が好ましい。100g/10分を超えると、熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械的強度が不十分であり、また0.1g/10分より小さいと流動性が悪く、成形加工性が低下して好ましくない。

30

【0026】

本発明の組成物において、加工性の向上のために必要に応じて、(C)軟化剤を配合することができる。

【0027】

上記(C)としては、パラフィン系、ナフテン系などのプロセスオイルが好ましい。これらは組成物の硬度、柔軟性の調整用に5~500重量部、好ましくは10~150重量部用いる。5重量部未満では柔軟性、加工性が不足し、500重量部を超えるとオイルのブリードが顕著となり好ましくない。

40

【0028】

本発明の組成物は、先に説明した(A)特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体、(B)オレフィン系樹脂、及び(C)軟化剤を特定の組成比で組み合わせることにより、機械的強度と柔軟性、加工性のバランスが改善され、好ましく用いることができる。

【0029】

本発明において提供される組成物は、(D)架橋開始剤、又は(D)及び(E)架橋助剤により、部分的に架橋されていることが必要である。この架橋により、更に耐摩耗性及び機械的強度、耐熱性等を向上させることが可能となる。

【0030】

上記(D)架橋開始剤は、(A)の動的架橋を行うためのフェノール架橋剤又はラジカル発生剤等であり、例えば有機過酸化物又は有機アゾ化合物等が好ましい。これにより、

50

耐摩耗性や機械的強度、耐熱性等を向上させることが可能となる。

【0031】

ここで、好ましく使用される上記有機過酸化物は、1分間半減期温度 $T_{1/2}$ が100～250であることが好ましく、150～200であることがより好ましい。またペンタデカン分子中の水素引き抜き能から算出される架橋効率が20～60であることが好ましく、30～50であることがより好ましい。

【0032】

このようなラジカル開始剤の具体的な例として、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート等のパーオキシケタール類；ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、 α - α -ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、 α - α -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン及び2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルペルオキシド類；

アセチルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド及びm-トリオイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド類；t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウリレート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルペルオキシソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、及びクミルペルオキシオクテート等のペルオキシエステル類；並びに、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロペルオキシド及び1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類を挙げることができる。

【0033】

これらの化合物の中では、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン及び2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3が好ましい。

【0034】

これらの(D)架橋開始剤は、(A)と(B)からなる組成物100重量部に対し0.02～3重量部、好ましくは0.05～1重量部の量で用いられる。0.02重量部未満では架橋が不十分であり、3重量部を超えても組成物の物性は向上せず、好ましくない。

【0035】

更に、(E)架橋助剤としては、単官能単量体又は多官能単量体が挙げられる。上記単官能単量体は、ラジカル重合性のビニル系単量体が好ましく、芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、メタクリル酸単量体、無水マレイン酸単量体、N-置換マレイミド単量体等である。また多官能単量体としては、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアク

10

20

30

40

50

リレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジイソプロピルベンゼン、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、1, 2-ポリブタジエン等が好ましく用いられる。これらの架橋助剤は複数のものを併用して用いてもよい。

【0036】

これらの架橋助剤は、(A)と(B)からなる組成物100重量部に対し0.1~5重量部、好ましくは0.5~2重量部の量で用いられる。0.1重量部未満では架橋が不十分であり、5重量部を超えても組成物の物性は向上せず過剰の架橋助剤が残存することになり好ましくない。

10

【0037】

また、本発明の組成物には、その特徴を損ねない程度に他の樹脂、エラストマーを添加してもよい。

【0038】

また、本発明の組成物には、その特徴を損ねない程度に無機フィラー及び可塑剤を含有することが可能である。ここで用いる無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、カーボンブラック、ガラス繊維、酸化チタン、クレー、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。また、可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート(DOP)等のフタル酸エステル等が挙げられる。また、その他の添加剤、例えば、有機・無機顔料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、シリコンオイル、アンチブロッキング剤、発泡剤、帯電防止剤、抗菌剤等も好適に使用される。

20

【0039】

本発明の組成物の製造には、通常の樹脂組成物、ゴム組成物の製造に用いられるバンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、2軸押出機等を使用する一般的な方法を採用することが可能である。とりわけ効率的に動的架橋を達成するためには2軸押出機が好ましく用いられる。2軸押出機は、オレフィン系エラストマーとプロピレン系樹脂とを均一かつ微細に分散させ、さらに他の成分を添加させて、架橋反応を生じせしめ、本発明の組成物を連続的に製造するのにより適している。

30

【0040】

本発明において、(A)及び(B)はペレット、パウダー、クラム等の細分化された形態にあることが好ましい。

【0041】

本発明の組成物は、具体例として、次のような加工工程を経由して製造することができる。即ち、(A)と(B)とをよく混合し、押出機のホッパーに投入する。架橋開始剤及び架橋助剤は、(A)と(B)とともに当初から添加してもよいし、押出機の途中から添加してもよい。また(C)は押出機の途中から添加してもよいし、当初と途中とに分けて添加してもよい。(A)と(B)は一部を押出機の途中から添加してもよい。押出機内で加熱溶解し混練する際に、(A)と前記架橋開始剤及び架橋助剤とが架橋反応し、さらに(C)を添加して溶解混練することにより架橋反応と混練分散とを充分行わせた後、押出機から組成物を取り出す。ペレタイズして本発明の組成物のペレットを得ることができる。

40

【0042】

本発明において、(A)の架橋度及び膨潤度は、以下のように定義される。組成物の重量 W_0 を、オルトジクロロベンゼン200ml中で20時間リフラックスし、溶液をフィルターで濾過し、膨潤組成物の重量(W_1)を測定する。次いで、上記膨潤組成物を100で真空乾燥後、再度重量(W_2)を測定する。このようにして架橋度及び膨潤度は、以下のように算出される。

【0043】

50

$$\text{架橋度} = (W_2 / W_0) \times 100 \quad (\%)$$

$$\text{膨潤度} = W_1 / W_2$$

【0044】

架橋度及び膨潤度の制御は、架橋開始剤及び架橋助剤の種類及び添加量、反応温度、反応方式、軟化剤の添加方法等の調整により行われる。

【0045】

例えば、架橋度の増大は、架橋開始剤又は架橋助剤を増量し、架橋開始剤の分解温度以上であり、かつできるだけ低い温度で、長時間反応を行うことにより達成される。また、膨潤度の増大は、官能基数の少ない多官能架橋助剤、又は重合性のビニル単量体を用いて反応速度を抑制することにより達成される。さらに、架橋開始剤の量の削減、3官能性ではなく2官能性の架橋助剤の使用、メタクリル酸エステル単量体又は芳香族ビニル単量体等のビニル系単量体の使用、低温での反応等により架橋剤や膨潤度の増大を達成することもできる。しかしながら、架橋開始剤及び架橋助剤を過度に添加すると架橋度は増大するが、膨潤度が低下し、本発明の要件を満足しない。また、過度に高活性な架橋開始剤及び架橋助剤を使用したり、高温反応の条件を使用したりすると、同様に架橋度は増大するが、膨潤度が低下し、本発明の要件を満足しない。

10

【0046】

また、一方で、(A)に前もって少量の(C)軟化剤を吸収させながら、架橋開始剤及び架橋助剤を(A)に配合すると、架橋反応が穏和に進行するために、膨潤度の低下を抑制しつつ、架橋度を増大することができる。

20

【0047】

本発明においては、所望の架橋度及び膨潤度を達成するための、反応方式に関する具体的な製造方法として、例えば、

$$\text{混練度 } M = (L^2 / 2) (L / D) D^3 (N / Q)$$

(但し、Lは原料添加部を基点としたダイ方向の押出機長(mm)、Dは押出機バレル内径(mm)、Qは吐出量(kg/h)、及びNはスクリー回転数(rpm)である。)として、この混練度Mが

$$10 \times 10^6 \leq M \leq 10000 \times 10^6$$

であることが重要である。Mが 10×10^6 未満では動的架橋が進まないために架橋度が50%未満となり機械的強度が低く、一方Mが 10000×10^6 を超えると過度のせん断力のために、同様に架橋度が50%未満となり機械的強度が低下する。

30

【0048】

本発明において、所望の架橋度及び膨潤度を達成するための、反応温度に関する具体的な手法として、例えば、(D)架橋開始剤の1分間半減期温度()を T_1 として、下式

$$T_1 - 100 < T_2 < T_1 + 40$$

$$T_2 + 1 < T_3 < T_2 + 200$$

を満たす溶融温度条件で溶融混練を行うことが好ましい。即ち、まず溶融温度 T_2 ()で、次いで溶融温度 T_3 ()で溶融混練を行うことが挙げられる。とりわけ原料添加口を基点としてダイ方向に長さLを有する溶融押出機において、原料添加口から0.1L~0.5Lの長さの押出機ゾーンを溶融温度 T_2 ()に設定して、まず溶融混練を行い、次いでその後の押出機ゾーンを溶融温度 T_3 ()に設定して溶融混練を行うのである。ここで、特に T_1 が150~250であることが好ましく、溶融押出機の各ゾーンの T_1 又は T_2 は均一温度であってもよいし、又は温度勾配を有していてもよい。

40

【0049】

本発明において、所望の架橋度及び膨潤度を達成するための、(C)軟化剤の添加方法に関する具体的な重要かつ好ましい手法として、先端部からの距離を異にする一箇所のメインフィード部と複数箇所のサイドフィードが可能な供給用部とを有する押出機を用い、(A)、(B)及び(C)を溶融混練して動的架橋する際に、(C)を複数箇所のフィード供給用部に分割してフィードすることが挙げられる。ここで、(C)を複数箇所のフィード供給用部に分割してフィードすることが重要である。(C)を分割フィードすること

50

により、押出機の前段での動的架橋時の熔融粘度が低下して反応速度が抑制され、膨潤度が増大する。(C)の分割回数又は添加量により、膨潤度を制御することができる。

【0050】

こうして得られたオレフィン系ゴム組成物から任意の成形方法により各種成形品を製造することができる。成形方法としては、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、発泡成形等が好ましく用いられる。

【0051】

以下、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、これらの実施例及び比較例において、各種物性の評価に用いた試験法は以下の通りである。

【0052】

(1) 架橋度及び膨潤度

組成物の重量 W_0 を、オルトジクロロベンゼン200ml中で20時間リフラックスし、溶液をフィルターで濾過し、膨潤組成物の重量(W_1)を測定する。次いで、上記膨潤組成物を100で真空乾燥後、再度重量(W_2)を測定する。このようにして、架橋度及び膨潤度は以下のように算出される。

【0053】

$$\text{架橋度} = (W_2 / W_0) \times 100 \quad (\%)$$

$$\text{膨潤度} = W_1 / W_2$$

【0054】

(2) 表面硬度

2mm厚シートを4枚重ねて、ASTM D2240に準じ、Aタイプにて23 雰囲気下にて評価した。

【0055】

(3) 引張破断強度 [kgf/cm²]

JIS K6251に準じ、23 にて評価した。

【0056】

(4) 引張破断伸度 [%]

JIS K6251に準じ、23 にて評価した。

【0057】

(5) 光安定性

光安定性試験機として米国ATLAS Electric Devices Co.製ATLAS CI35W Weatherometerを用い、JIS K7102に基づいた方法で評価した。照射条件としては、試験機内部温度55、湿度55%、雨無し、キセノン光(波長340nm、エネルギー0.30W/m²)300時間照射とした。照射後、シートの外観を目視で以下の基準で外観評価を行った。

極めて良好。

良好。

良好であるが、ややざらつく。

× 全体的にざらつく。光沢無し。

【0058】

(6) 熱安定性

シートをギヤオープン中で120、100時間の条件で加熱し、JIS K6251に準拠した引張破断強度の初期値に対する加熱試験後の値の比を引張破断強度の保持率(%)と定義し、熱安定性の尺度とした。

【0059】

(7) 耐ブリード性

120 雰囲気下にて、100時間放置後、成形品表面を観察し評価した。

: 極めて良好。

: 良好。

10

20

30

40

50

- ：成形品表面に少しオイル状物質が付着している。
 ×：成形品表面にオイル状物質が多量に付着し、べたつき感が著しい。

【 0 0 6 0 】

(8) 外観

成形品表面を観察し、目視により評価した。

：極めて良好。

：良好。

：成形品表面に少しオイル状物質が付着している。

- ×：成形品表面にオイル状物質が多量に付着し、べたつき感が著しい。

【 0 0 6 1 】

実施例及び比較例で用いる各成分としては以下のものを用いた。

【 0 0 6 2 】

(i) エチレン・ - オレフィン共重合体

1) エチレン・オクテン - 1 共重合体 (E O M - 1)

特開平 3 - 1 6 3 0 8 8 号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/オクテン - 1 の組成比は、重量比で 7 2 / 2 8 である (E O M - 1 と称する)。

【 0 0 6 3 】

2) エチレン・オクテン - 1 共重合体 (E O M - 2)

通常のコグラー触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/オクテン - 1 の組成比は、重量比で 7 2 / 2 8 である (E O M - 2 と称する)。

【 0 0 6 4 】

3) エチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエン共重合体 (E P D M - 1)

特開平 3 - 1 6 3 0 8 8 号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエンの組成比は、重量比で 7 2 / 2 4 / 4 である (E P D M - 1 と称する)。

【 0 0 6 5 】

4) エチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエン共重合体 (E P D M - 2)

通常のコグラー触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエンの組成比は、重量比で 7 2 / 2 4 / 4 である (E P D M - 2 と称する)。

【 0 0 6 6 】

(i i) オレフィン系樹脂

ポリプロピレン

日本ポリケム (株) 製、アイソタクチックポリプロピレン (P P と称する)

(i i i) パラフィン系オイル

出光興産 (株) 製、ダイアナプロセスオイル P W - 3 8 0 (M O と称する)

(i v) 架橋開始剤

1) 日本油脂 (株) 製、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ヘキサ (商品名パーヘキサ 2 5 B) (P O X - 1 と称する)

2) 日本油脂 (株) 製、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ヘキシン - 3 (商品名パーヘキシン 2 5 B) (P O X - 2 と称する)

(v) 架橋助剤

1) 和光純薬 (株) 製、ジビニルベンゼン (D V B と称する)

2) 日本化成 (株) 製、トリアリルイソシアヌレート (T A I C と称する)

3) 大内新興化学 (株) 製、N, N' - m フェニレンビスマレイミド (P M I と称する)

)

4) 旭化成工業 (株) 製、メタクリル酸メチル (M M A と称する)

5) 旭化成工業 (株) 製、スチレン (S T と称する)

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

比較例 1 ~ 1 2

押出機として、パレル中央部に注入口を有した 2 軸押出機 (4 0 m m 、 L / D = 4 7) を用いた。スクリューとしては注入口の前後に混練部を有した 2 条スクリューを用いた。

【 0 0 6 8 】

(A) 成分 / P P / P O X - 1 / D V B / M O = 6 5 / 3 5 / 0 . 5 / 1 . 0 / 4 5 (重量部) からなる混合物を、まず M O 以外の成分を 2 軸押出機に導入し、引き続いて、押出機の中央部にある注入口から M O をポンプで注入し、下記の条件で熔融押出を行った。即ち、熔融押出条件は、熔融押出温度 2 2 0 、吐出量 $Q = 1 2 \text{ kg / h}$ 、押出機パレル内径 $D = 2 5 \text{ mm}$ 、押出機長を L (m m) とした時の $L / D = 4 7$ 、及びスクリュー回転数 $N = 2 8 0 \text{ rpm}$ とした。

10

【 0 0 6 9 】

上記条件を基準として、架橋開始剤及び架橋助剤の種類、添加量、反応温度、反応方式を調整することにより架橋度及び膨潤度を制御した。具体的には、架橋度の増大のためには、架橋開始剤又は架橋助剤を増量し、かつラジカル開始剤の分解温度以上であり、かつできるだけ低い温度で、長時間反応を行った。一方、膨潤度の増大は反応速度を抑制することが重要であり、例えば架橋開始剤量の削減、低温反応という手法で行った。(A) に前もって少量の M O を吸収させながら、P O X、D V B を (A) に配合することにより、膨潤度の低下を抑制しつつ、架橋度を増大させた。

【 0 0 7 0 】

20

このようにして得られたゴム組成物から 2 0 0 にて圧縮成形により 2 m m 厚のシートを作成し、各機械的特性を評価した。

【 0 0 7 1 】

その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 2 】

【表 1】

表 1

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ゴム種		EOM-1				
ゴム特性	架橋度 %	45	50	75	74	74
	膨潤度	15	16	3	5	15
	硬度	68	69	69	71	70
	引張破断強度 kgf/cm ²	50	71	70	80	130
	引張破断伸び %	120	390	300	340	520
物性						

		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
ゴム種		EOM-1						
ゴム特性	架橋度 %	73	74	75	76	75	76	75
	膨潤度	20	30	40	42	14	15	16
	硬度	70	71	69	69	70	71	70
	引張破断強度 kgf/cm ²	121	85	80	45	81	63	60
	引張破断伸び %	490	440	400	280	400	380	350
物性								

【0073】

表 1 によると、本願の架橋度及び膨潤度の要件を満足した組成物は引張破断強度、引張破断伸び等の機械的強度に優れていることが分かるが、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレンと炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体、とりわけメタロセン系触媒を用いて製造された、エチレンとオクテン-1との共重合体は卓越した機械的強度を付与することが分かる。

【0074】

比較例 13 ~ 18

10

20

30

40

50

比較例 5 において、以下の定義に従って混練度 M を変更すること以外、同様の実験を繰り返した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 5 】

$$M = \left(\frac{L^2}{2} \right) (L/D) D^3 (N/Q)$$

(但し、L は原料添加部を基点としたダイ方向の押出機長 (mm)、D は押出機バレル内径 (mm)、Q は吐出量 (kg/h)、及び N はスクリー回転数 (rpm) であり、ここで D = 25 mm、L / D = 4.7 とした。)

【 0 0 7 6 】

【表 2】

表 2

	比較例					
	13	14	15	16	17	18
製造条件						
N	300	300	2750	300	300	2800
Q	10	100	10	120	300	10
M($\times 10^6$)	109	11	997	9	4	1015
架橋度 (%)	75	69	59	52	43	48
膨潤度	16	20	8	42	38	3
硬度	71	68	73	63	50	78
引張破断強度 (kgf/cm ²)	128	105	130	56	48	61
引張破断伸度 (%)	510	400	515	210	320	120

【 0 0 7 7 】

表 2 によると、 $1.0 \times 10^6 \leq M \leq 1000 \times 10^6$ の混練度 M の範囲で製造することにより、本発明における要件を満足する架橋度及び膨潤度が達成されることが分かる。

【 0 0 7 8 】

実施例 1 ~ 2 及び比較例 19 ~ 30

比較例 5 において、以下の定義に従って、熔融温度 T_2 () で、まず熔融混練を行い、次いで熔融温度 T_3 () で熔融混練を行った以外、同様の実験を繰り返した。その結果を表 3 及び 4 に示す。

【 0 0 7 9 】

【表 3】

表 3

	比較例							
	19	20	21	22	23	24	25	26
(D)種類	POX-1	POX-1	POX-1	POX-1	POX-1	POX-2	POX-1	POX-1
T ₁	180	180	180	180	180	194	180	180
T ₂	150	85	215	150	150	150	80	150
T ₃	220	220	220	155	345	220	220	350
(E)	DVB							
架橋度(%)	73	85	65	93	83	79	45	51
膨潤度	14	19	12	15	8	12	42	3
硬度	72	76	69	78	73	73	63	65
引張破断強度 (kgf/cm ²)	135	155	125	160	135	140	43	65
引張破断伸度 (%)	550	530	600	680	490	590	80	110

POX-1の場合 T₁=180 80 < T₂ < 220 T₂ + 1 < T₃ < T₂ + 200

POX-2の場合 T₁=194 94 < T₂ < 234 T₂ + 1 < T₃ < T₂ + 200

【 0 0 8 0 】

表 3 によると、以下の溶融温度条件で製造を行うことにより、本発明における要件を満足する架橋度及び膨潤度が達成されることが分かる。

【 0 0 8 1 】

T₁: (C) の 1 分間半減期温度 ()

T₁ - 100 < T₂ < T₁ + 40

T₂ + 1 < T₃ < T₂ + 200

【 0 0 8 2 】

【 表 4 】

10

20

30

表 4

	比較例				実施例	
	27	28	29	30	1	2
(E)	DVB	TAIC	PMI	MMA	TAIC/MMA 1/1	DVB/ST 1/1
架橋度 (%)	74	91	80	50	86	70
膨潤度	13	10	12	40	15	19
耐ブリード性	○	◎	○	△	◎	◎
外観	○	○	○	◎	◎	◎
硬度	71	77	72	63	75	69
引張破断強度 (kgf/cm ²)	130	155	125	100	145	110
引張破断伸度 (%)	500	450	480	600	590	600

10

20

【0083】

また表4によると、架橋助剤として、二官能のDVB、PMIよりも三官能のTAICの方が架橋密度が上昇するために、膨潤度が低下し、軟化剤の保持性が高くなり、耐ブリード性が向上することが分かる。

【0084】

また、三官能のTAICは外観をやや低下させるが、単官能単量体のMMAを併用することにより、外観と耐ブリード性のバランス特性が向上することが判明した。

30

【0085】

比較例31～33

比較例5において、MO45重量部を表5記載の分割比率に従って分割した以外、同様の実験を繰り返した。その結果を表5に示す。

【0086】

【表5】

表 5

	比較例		
	31	32	33
(C) の分割比率 前段/後段	15/30	0/45	45/0
架橋度 (%)	76	74	56
膨潤度	20	15	17
硬度	71	69	70
引張破断強度 (kgf/cm ²)	131	91	78
引張破断伸度 (%)	520	450	400

10

20

【0087】

表5によると、MOを分割フィードすることにより、押出機の前段での動的架橋時の溶融粘度が低下して反応速度が抑制され、架橋度を保持しつつ、膨潤度が增大することが分かる。

【0088】

産業上の利用可能性

本発明のオレフィン系ゴム組成物は、優れた機械的強度、耐熱性、耐油性を有しているため、自動車用部品、自動車用内装材、エアバッグカバー、機械部品、電気部品、ケーブル、ホース、ベルト、玩具、雑貨、日用品、建材、シート、フィルム等を始めとする用途に幅広く使用可能であり、産業界に果たす役割は大きい。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-287776(JP,A)
特許第4283352(JP,B2)
特許第4213791(JP,B2)
特開2000-072933(JP,A)
特開平10-182901(JP,A)
特開平09-077932(JP,A)
特開平07-138378(JP,A)
特開平04-258639(JP,A)
特開2000-071269(JP,A)
特開2000-072907(JP,A)
特開2000-072928(JP,A)
特開2000-103909(JP,A)
特開2000-611613号(国際公開第611613号)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- C08C 19/00- 19/44
C08F 6/00-246/00
C08F301/00
C08K 3/00- 13/08
C08L 1/00-101/14